

seiner Zeit auch die Ungiftigkeit <sup>1)</sup> der Piperidinsäure d. i. der  $\gamma$ -Amidobuttersäure festgestellt: es erschien deshalb von Interesse, auch die physiologische Wirkung des Anhydrids dieser Säure, d. i. des Pyrrolidons zu prüfen.

Ueber das Ergebniss dieser Versuche hat mir Hr. Privatdocent Dr. Schotten folgendes gütigst mitgetheilt:

»Die physiologische Wirkung des Pyrrolidons ist derjenigen des homologen Oxypiperidins ausserordentlich ähnlich. Beide Substanzen wirken in erster Linie auf das Rückenmark. Die Erscheinungen, welche sich nach subcutaner Injection bei Mäusen zeigen, sind fast dieselben. Bei Gaben von 0.05 und weniger, zeigt sich schon nach einigen Minuten Lähmung der hinteren Extremitäten bei steil in die Höhe gerichtetem Schwanz. Diese Erscheinung dauert mehrere Stunden an; tödtlich wirkt die angegebene Dosis nicht. Wählt man aber die Dosen grösser, bis zu 0,2, so treten zwar zunächst dieselben Erscheinungen auf, später gesellen sich dazu die heftigsten klonischen Krämpfe des ganzen Körpers, unter welchen das Thier zu Grunde geht.

Auch bei Fröschen besteht die Wirkung kleiner Dosen in tetanischen Krämpfen der hinteren Extremitäten, denen sich bei grösseren Dosen klonische Krämpfe des wie bei der Strychninvergiftung in Opisthotonus gestellten Körpers zugesellen.«

**270. Robert Behrend und Ernst König:  
Ueber ein dimoleculares Isomeres des Benzaldoxims.**

(Eingegangen am 21. Juni).

Vor einiger Zeit zeigten Behrend und Leuchs<sup>2)</sup>, dass das  $\beta$ -Dibenzylhydroxylamin durch Oxydation glatt in den Benzylester des Isobenzaldoxims übergeführt wird. Inzwischen haben wir die Versuche, von den alkylirten Hydroxylaminen ausgehend, zu Derivaten der Aldoxime zu gelangen, weiter ausgedehnt und werden dieselben demnächst ausführlicher beschreiben. Vorläufig theilen wir nur die Ergebnisse der Oxydation des  $\beta$ -Benzylhydroxylamins in Kürze mit, da wir dabei zu einem Körper gelangt sind, welcher als Isomeres oder vielmehr Polymeres der Benzaldoxime und wegen seiner Beziehungen zu diesem Körper einiges Interesse beansprucht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 644.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 1433, und Ann. Chem. Pharm. 257, 222.

Die Darstellung der Verbindung gelingt am besten folgendermaassen:

Eine essigsäure Lösung von  $\beta$ -Benzylhydroxylamin wird mit etwas Aether überschichtet und unter tüchtigem Umschütteln mit einer Lösung von Kaliumbichromat (ein Atom Sauerstoff auf ein Molekül Benzylhydroxylamin) versetzt. Die Lösung färbt sich sofort grün und scheidet einen weissen krystallinischen Körper ab, welcher abfiltrirt und mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen wird. Der ätherischen Schicht des Filtrates lässt sich durch Natronlauge eine nicht unbeträchtliche Menge Benzaldoxim entziehen, welches durch seine Reactionen, namentlich durch Ueberführung in Isobenzaldoxim, leicht identificirt werden kann. Ausserdem enthält der Aether noch indifferente Producte, welche nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als allmählich theilweise krystallisirendes Oel zurückbleiben. Dieselben sind noch nicht weiter untersucht.

Der oben erwähnte krystallinische Körper entsteht bei Anwendung von rohem salzsaurem Benzylhydroxylamin in einer Menge, welche 40—50 pCt. der theoretisch möglichen entspricht. Man reinigt denselben durch Krystallisation aus heissem Eisessig oder aus Chloroform. In beiden Fällen erhält man prächtige prismatische oder tafelförmige Krystalle, deren Schmelzpunkt nicht ganz scharf bei 127—128° liegt. Die Analyse zeigt, dass ein Isomeres des Benzaldoxims vorliegt, dessen Entstehung durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$\text{C}_7\text{H}_9\text{NO} + \text{O} = \text{C}_7\text{H}_7\text{NO} + \text{H}_2\text{O}.$$

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$	Gefunden
C 69.42	69.24 pCt.
H 5.79	5.86 »
N 11.57	11.70 »

Der Körper ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, sehr leicht dagegen in Chloroform. Von dem Isobenzaldoxim, mit dem er den gleichen Schmelzpunkt besitzt, unterscheidet er sich vollständig durch Löslichkeitsverhältnisse, Krystallform, Unlöslichkeit in Alkalien und Beständigkeit gegen Säuren. Man kann ihn mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure längere Zeit kochen, ohne dass irgend welche Veränderung stattfindet.

Dagegen wird die Verbindung durch Kochen mit Alkohol schnell und quantitativ in Benzaldoxim verwandelt. Aus dem letzteren wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in seine ätherische Lösung die berechnete Menge an salzsaurem Isobenzaldoxim gewonnen. Die Analyse des Salzes ergab 22.70 pCt. Chlor, während sich 22.54 pCt. berechnen. Das aus dem Salze durch Natriumcarbonat abgeschiedene Isobenzaldoxim zeigte alle für diesen Körper charakteristischen Eigenschaften. Beim Aufbewahren verwandelte es sich bald in öliges Benzaldoxim, welches seinerseits noch durch Spaltung in Hydroxyl-

amin — als Acetoxim nachgewiesen — und Benzaldehyd — durch Geruch und das bei 155—156° schmelzende Phenylhydrazon erkannt — identificirt wurde.

Uebergiesst man den feingepulverten Körper mit einer Lösung der berechneten Menge Natrium in Alkohol und fügt die berechnete Menge Benzylchlorid hinzu, so scheidet sich unter freiwilliger Erwärmung Chlornatrium ab. Der Alkohol liefert beim Verdünnen mit Wasser eine fest-weiche Masse, aus der durch Krystallisation aus Aether und Petroläther 50 pCt. der berechneten Menge an benzylirtem Isobenzaldoxim vom Schmelzpunkt 81—82° isolirt werden können.

Ber. für $C_8H_5CH-N-C_7H_7$	Gefunden
$\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad O \end{array}$	
N    6.64	6.75 pCt.

Daneben entsteht noch ein öliges Product, wahrscheinlich der Benzyläther des Benzaldoxims<sup>1)</sup>.

Salze scheint der Körper nicht zu bilden; leitet man in die Chloroformlösung Salzsäuregas, so hinterbleibt beim Verdunsten ein salzsäurefreies, in Alkali unlösliches Oel, dessen Untersuchung noch ansteht.

Der Körper zeigt die Liebermann'sche Nitrosoreaction sehr leicht und in ausgezeichneter Weise. Bei gelindem Erwärmen mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure tritt sofort intensive Rothviolett-färbung auf. Auf Zusatz von Kalilauge erhält man je nach der Concentration derselben eine grünlich-gelbe bis blau-grüne Lösung, die auf Zusatz von Wasser tief und rein blau wird. Ein vorheriger Uebergang des Körpers in Benzaldoxim oder Isobenzaldoxim ist ausgeschlossen, da diese Körper die Nitrosoreaction erst bei viel längerem und stärkerem Erwärmen und dann mit ganz anderer Nuance geben. Die Masse färbt sich tief orangeroth und wird auf Zusatz von Kalilauge veilchenblau, beim Verdünnen rothviolett.

Die beschriebenen Reactionen würden sich am einfachsten erklären, wenn man den Körper als Nitrosotoluol,  $C_6H_5CH_2NO$ , auffasste. Nun hat aber V. Meyer<sup>2)</sup> sehr wahrscheinlich gemacht, dass derartige wahre Nitrosoverbindungen überhaupt nicht existenzfähig sind. In der That ergiebt die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult's Methode, die Hr. Dr. Beckmann so freundlich war auszuführen, dass die Verbindung ein doppelt so grosses Moleculargewicht besitzt.

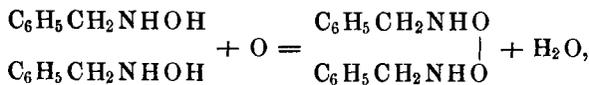
Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O_2$	Gefunden
242	in 0.56 pCt. Eisessiglösung 263
	» 1.25 » » 257.

<sup>1)</sup> Während des Druckes bestimmt identificirt.

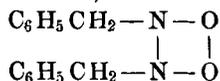
<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 1292.

Darnach erscheint es am wahrscheinlichsten, dass ein dimoleculares Nitrosotoluol,  $(C_7H_7)_2N_2O_2$ , vorliegt.

Die Oxydation des Benzylhydroxylamins verläuft vielleicht in ihrer ersten Phase der von Beckmann <sup>1)</sup> beobachteten Bildung des Azobenzonylhyperoxydes aus Benzaldoxim analog.



während bei weiterer Einwirkung auch die an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome oxydirt werden, so dass die Verbindung



entsteht.

Jedenfalls dürfte der Körper die dimoleculaire Nitrosogruppe enthalten, wenn man sich auch über deren Constitution eine andere Vorstellung machen will. Bei dieser Annahme ist es leicht begreiflich, dass der Körper so leicht in Benzaldoxim bezw. Derivate des Iso-benzaldoxims übergeht, da ja überall da, wo wir die Entstehung wahrer Nitrosoverbindungen erwarten sollten, die Isonitrosoverbindungen entstehen. Verständlich ist ferner, dass der Körper so leicht und schön die Nitrosoaction giebt, dass er in Alkali unlöslich ist und mit Säuren keine Salze bildet, sowie dass wässrige Mineralsäuren ihn nicht verändern.

Es scheint darnach, als ob wahre Nitrosoverbindungen doch existenzfähig sind, wenn nur ihre Bildung in der Art erfolgt, dass sofort die dimoleculaire Verbindung entsteht.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle kurz auf eine in etwas gereizten Tone gehaltene Abhandlung des Hrn. Willgerodt <sup>2)</sup> einzugehen. Herr Willgerodt macht es mir in derselben zum Vorwurf, dass ich in meiner Abhandlung über die Stereochemie stickstoffhaltiger Verbindungen <sup>3)</sup> seine Arbeit über Hydrazine <sup>4)</sup> in welcher er das Stickstoffatom als Doppeltetraëder darstellt, nicht besonders erwähnt habe. Da ich die Arbeit von Hantzsch und Werner <sup>5)</sup> citire, könne mir seine, Willgerodt's, Mittheilung nicht unbekannt geblieben sein.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 1588.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 41, 526.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXIII, 454.

<sup>4)</sup> Journ. für prakt. Chem. 37, 449.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XXIII, 11.

Ich bemerke dazu, dass ich eben, weil ich auf jene Abhandlung von Hantzsch und Werner, welche eine Uebersicht über die bisherigen Speculationen über die räumliche Natur des Stickstoffatoms enthält, verweisen konnte, es nicht für nöthig gehalten habe, die Abhandlung des Hrn. Willgerodt nochmals besonders anzuführen. Freilich hat sich Hr. Willgerodt auch durch die seinen Ansichten von Hantzsch und Werner zu Theil gewordene Würdigung nicht befriedigt erklärt. Bezüglich dieses Punktes verweise ich auf die Antwort von Hantzsch und Werner <sup>1)</sup>.

Da übrigens, worauf J. Wagner <sup>2)</sup> hinweist, van't Hoff bereits 1881 <sup>3)</sup> eine Vorstellung über die Natur der Ammoniakderivate ausgesprochen hat, welche sowohl die meinigen wie diejenigen von Willgerodt und Hantzsch und Werner umfasst, so ist selbstverständlich jeder weitere Prioritätsstreit gegenstandslos.

Aber auch abgesehen davon scheint mir Hr. Willgerodt zu Prioritätsreclamationen um so weniger Ursache zu haben, als er im zweiten Theile seiner Abhandlung meine, oder vielmehr van't Hoff's, Ansicht, dass das Ammoniakmolekül einen von vornherein festliegenden positiven und negativen Pol besitzt, als unrichtig nachzuweisen versucht. Dass es mir auf diesen Punkt zunächst einzig und allein ankam, ist in meiner Abhandlung deutlich ausgesprochen.

Die Art, in der Hr. Willgerodt diesen Beweis führt, indem er nämlich aus meinen Ansichten Folgerungen für den Phosphor und das Arsen zieht, die er dann als unhaltbar nachweist, kann ich allerdings nicht als zulänglich anerkennen.

Die Frage nach dem sogenannten elektrochemischen Charakter der einzelnen Atome und gar der einzelnen Valenzen gehört jedenfalls zu den complicirtesten und dunkelsten Problemen.

Es fragt sich zunächst, ob wir die Kräfte der Affinität mit den elektrischen identificiren dürfen. Es handelt sich hier um eine Art der Energie, welche leicht in elektrische umgesetzt werden kann, aber daraus folgt nicht die Identität dieser Energien. Viele Forscher fassen in der That die Affinität als eine durch Form und Bewegung der Atome modificirte Aeusserung der allgemeinen Gravitation auf. Es wäre daher, um die chemische und elektrische Energie völlig auseinander zu halten, zweckmässig, für die chemischen Kräfte statt der Ausdrücke positiv und negativ andere minder missverständliche Bezeichnungen einzuführen. Vorläufig mögen aber die letzteren, weil einmal eingebürgert, beibehalten werden. — Die Annahme positiver und negativer Kräfte ist sowohl auf chemischem wie elektrischem

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 1244.

<sup>2)</sup> Chem. Centralbl. 1890, 660.

<sup>3)</sup> Ansichten über die organische Chemie, I, 80.

Gebiete eine zur Zeit unentbehrliche Hilfsvorstellung, um uns die Wirkungen der betreffenden Energien anschaulich zu machen und dürfte vielleicht später durch Annahme von Bewegungsenergien zu ersetzen sein. Dass wir durch die Annahme positiver und negativer chemischer Kräfte auch den Zusammenhalt vollkommen gleichartiger Radikale, z. B. der Methylgruppen im Aethan, erklären können, haben V. Meyer und Riecke<sup>1)</sup> gezeigt, mit deren Ansichten die hier entwickelten überhaupt in manchen Punkten zusammenfallen.

Wir können uns nun die Vorstellung machen, dass jedes Atom, in freiem Zustande gedacht, eine gewisse Summe chemischer Energie besitzt, welche in Gestalt positiver und negativer Kräfte auf die einzelnen Valenzen des Atoms vertheilt sind. Die Anzahl der Punkte, an denen eine besondere Anhäufung positiver oder negativer Kraft möglich ist, sodass an diesen Stellen die chemische Bindung anderer Atome stattfinden kann, ist wesentlich von der Natur der einzelnen Atome abhängig, sie äussert sich in der nur innerhalb gewisser Grenzen schwankenden Werthigkeit der Atome. Die Art der Vertheilung der Kräfte über diese einzelnen Punkte ist in viel höherem Maasse durch die Natur der mit dem betreffenden Atom verbundenen anderen Atome oder Radikale bedingt. Bei der Vereinigung verschiedener Atome geht ferner ein Theil der chemischen Energie überhaupt verloren, indem er in elektrische oder thermische Energie umgesetzt wird.

Ein Theil der Energie findet sich weiter nicht an den besonderen Bindepunkten der Atome, wenn ich mich so ausdrücken darf, angehäuft, sondern ist über das Atom in der Art vertheilt, dass dasselbe zwar unter den herrschenden Umständen kein anderes Atom mehr fest binden kann, wohl aber noch eine Anziehungskraft auf Atome entgegengesetzten Charakters auszuüben vermag. Dadurch würden die richtenden Kräfte erklärt werden, welche nach Wislicenus und V. Meyer die bezüglich ihrer Valenz gesättigten Atome auf die Kohlenstoffsysteme ausüben, mit denen sie verbunden sind.

Festzuhalten bleibt jedenfalls, dass die Vertheilung der chemischen Kräfte der Atome ganz wesentlich und in noch wenig gekannter Art bedingt ist durch die Natur der mit ihnen verbundenen anderen Atome.

Diese Vertheilung mag in den analogen Verbindungen des Stickstoffs, des Phosphors und des Arsens schon eine bedeutend abweichende sein. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, verweise ich nur auf die merkwürdige Thatsache, dass der Phosphor und das Antimon 5 Atome Chlor, Stickstoff, Arsen und Wismuth nur deren 3 zu binden ver-

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 946.

mögen. Hieraus ergibt sich nun die Unzulänglichkeit der Willgerodt'schen Beweisführung von selbst.

Noch weniger ist man aber genöthigt bei verschiedenen Verbindungen desselben Atoms in dem letzteren immer dieselbe Vertheilung der chemischen Verwandtschaftskräfte anzunehmen. Dieselbe wird eine ganz andere sein im Chlorammonium und in der Salpetersäure, abgesehen davon, dass bei der Bildung dieser Körper ganz verschiedene Mengen chemischer Energie in elektrische oder thermische verwandelt werden.

Ich habe deshalb meine Betrachtungen zunächst absichtlich auf das Ammoniak und seine nächsten Derivate beschränkt. Hier liegt die Thatsache vor, dass das Ammoniak ein positives und ein negatives Radikal zu binden vermag, es fragt sich nur, ob wir annehmen dürfen, dass die Punkte, in denen die Bindung derselben stattfindet, von vornherein festliegen.

Ich gebe gern zu, dass die Annahme gewagt ist; sie ist auch nicht nöthig zur Erklärung der Isomeriefälle bei den Oximen, da ja auch andere Vorstellungen dieselben zu erklären vermögen und wir würden uns sogar ohne Schaden mit der einfachen Constatirung der geringen Anzahl dieser Isomeriefälle begnügen können, bis ein reichlicheres thatsächliches Material vorliegt. Ich bin daher weit entfernt, meine Ansichten denen von Auwers und V. Meyer, sowie Hantzsch und Werner als besser entgegenzustellen, ich möchte dieselben nur als ebenfalls der Erwägung werth jenen anreihen. Gerade weil die Frage nach dem Wesen der chemischen Affinität ein so hervorragendes Interesse besitzt, halte ich es für berechtigt, dieselbe, wo es irgend möglich ist, in die Betrachtung hineinzuziehen. Vielleicht wird dadurch wenigstens eine präcisere Fassung mancher Fragen angebahnt, abgesehen von dem heuristischen Werth, den man von einer derartigen Auffassungsweise erwarten kann.

R. Behrend.

Leipzig, den 20. Juni 1890.

I. Chemisches Laboratorium der Universität.

---